

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 juillet 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/056923 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A01N 59/16

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00083

(22) Date de dépôt international :  
13 janvier 2003 (13.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/00317 11 janvier 2002 (11.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIANYL [FR/FR]; 26, quai Alphonse le Gallo, F-92512  
Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ROCHAT,  
Sandrine [FR/FR]; 132, rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne  
(FR). VIDIL, Christine [FR/FR]; 12, allée des Tilleuls,  
F-69360 Communay (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches  
de Lyon BP62, F-69192 Saint Fons Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF ZINC SULFIDE AS AN ANTI-MITE AGENT

(54) Titre : UTILISATION DU SULFURE DE ZINC COMME AGENT ANTIACARIEN

(57) Abstract: The invention relates to a new use of zinc sulfide as an anti-mite agent. The invention also relates to compositions which have zinc sulfide as an additive and have anti-mite properties, particularly polymer compositions and threads, fibers, filaments, and articles obtained on the basis of said compositions. The invention further relates to fluid or solid compositions used for cleaning and/or treating textile surfaces, particularly rugs or carpets.

(57) Abrégé : L'invention concerne une nouvelle utilisation du sulfure de zinc, à titre d'agent antiacarien. L'invention concerne également des compositions à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, et notamment des compositions polymériques ainsi que des fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir de ces compositions ; elle vise aussi des compositions liquides ou solides pour le nettoyage et/ou le traitement de surfaces textiles, notamment de tapis ou moquettes.

WO 03/056923 A1

## UTILISATION DU SULFURE DE ZINC COMME AGENT ANTIACARIEN

L'invention concerne une nouvelle utilisation du sulfure de zinc, à titre d'agent antiacarien. L'invention concerne également des compositions à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, notamment des compositions polymériques ainsi que des fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir de ces compositions ; elle vise aussi des compositions liquides ou solides pour le nettoyage et/ou le traitement de surfaces textiles, notamment de tapis ou moquettes.

Les acariens sont nuisibles non seulement pour l'agriculture, les jardins, la sylviculture, mais également pour l'homme. Ils peuvent provoquer notamment des allergies, de l'asthme, des rhinites ou conjonctivites chez ce dernier. Dans l'habitat humain par exemple, les acariens sont présents en quantité non négligeable notamment dans les tapis, les moquettes, l'ameublement, les revêtements de surface, les canapés, les rideaux, la literie, les matelas et oreillers. Dans de nombreuses applications telles que le domaine textile, on cherche donc à limiter le développement d'acariens dans les surfaces textiles par exemple, dans un but de prévention des affections chez l'homme dues aux acariens. Dans les secteurs médicaux il est également de grande importance de limiter le développement des acariens sur les outils de travail, sur les matériaux de construction, sur les vêtements.

Des compositions insecticides et acaricides organiques sont connues notamment dans le domaine de l'agriculture. De telles compositions sont par exemple décrites dans le brevet FR 2710239. Ces compositions peuvent être appliquées par pulvérisation, par vaporisation, par poudrage, par diffusion de granulés et par fumigation, directement ou à l'aide d'appareils, sur des insectes et acariens nuisibles ou sur les lieux où les insectes et acariens nuisibles sont présents.

D'autres agents présentant des propriétés biocides sont connus depuis fort longtemps et sont utilisés par exemple pour des applications cosmétiques ou pour des applications fongicides. Parmi ces agents, les éléments à base de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le zinc sont les plus connus.

Afin de conférer aux surfaces textiles des propriétés biocides, de nombreux apprêts contenant des composés bio actifs ont été développés. Toutefois ces apprêts ont toujours une tenue limitée et leur effets disparaissent après un ou plusieurs lavages. Il est donc dans de nombreux cas plus intéressant d'introduire le principe actif directement dans l'article devant présenter une propriété bio active.

A cet effet il est connu d'introduire un agent bio actif dans des fils filés en solution ou filés par coagulation. L'agent bio actif est alors introduit dans le solvant du polymère.

Des agents antiacariens organiques commerciaux sont également connus. On peut citer par exemple le benzoate de benzyle, la perméthrine, le butyl 3 iodo 2 propynyl ester de l'acide carbamique commercialisé par la société Troy sous la référence Kertex 100. Ces agents ne peuvent toutefois pas être introduits dans des polymères thermoplastiques, puisqu'ils ne résistent pas aux températures de mises en forme de ces derniers ou peuvent être transformés à ces températures.

D'autres agents bioactifs pouvant être incorporés dans des polymères thermoplastiques ont été développés. La demande de brevet WO 0111956 décrit par exemple l'utilisation d'un complexe polymère dendritique / composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide. Ce complexe peut être introduit dans le polymère thermoplastique en fondu.

Pour les polymères mis en forme en phase fondue, il est connu d'introduire des charges inorganiques supportant un élément à base de métal bioactif. Ces charges peuvent être introduites au cours du processus de polymérisation ou au cours du processus de mise en forme. De très nombreuses solutions sont proposées pour la réalisation de charges minérales. Ces charges doivent présenter une dispersabilité suffisante dans le polymère, une couleur acceptable et elles ne doivent pas trop altérer les propriétés des polymères. On peut citer comme exemple de charge minérale antiacarienne un verre chargé en acide borique commercialisé par la société Ishisuka Glass sous la référence Segurocera.

On recherche toujours de nouvelles charges antiacariennes de faible coût et aisées à mettre en œuvre dans des compositions polymériques notamment.

Ainsi le sulfure de zinc, charge minérale connue en tant que telle par exemple comme agent matifiant de fils textiles obtenus par filage de compositions polymériques, présente également des propriétés antiacariennes ainsi que les propriétés recherchées au niveau du coût, de la facilité de mise en œuvre, de l'introduction dans des matrices polymériques : en effet il se disperse aisément dans ces matrices, et il résiste à leurs températures de mise en forme et n'est pas modifié à ces températures.

La présente invention a donc pour premier objet la nouvelle utilisation du sulfure de zinc comme agent antiacarien.

Dans un second objet, l'invention concerne également des compositions à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, par exemple des compositions liquides ou solides pour le nettoyage et/ou le traitement de surfaces textiles (tapis ou moquettes en particulier), ou des compositions polymériques.

L'invention concerne enfin, dans un troisième objet, des fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir des compositions décrites ci-dessus. Ces fils, fibres, filaments et articles présentent de très bonnes propriétés antiacariennes permanentes.

Le sulfure de zinc de l'invention peut se présenter sous diverses formes : il peut s'agir par exemple d'une particule de sulfure de zinc, d'un revêtement partiel ou total de sulfure de zinc sur une particule de nature différente telle qu'une particule inorganique de silice ou de titane etc. Le sulfure de zinc lorsqu'il est sous la forme d'une particule essentiellement sphérique peut être de faible diamètre, de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$ , ce qui permet son utilisation dans les fils, fibres, filaments textiles notamment. Le taille des particules de sulfure de zinc de l'invention n'est pas limitée et peut aller jusqu'à plusieurs millimètres. Le sulfure de zinc peut également se présenter sous la forme de plaquettes.

Les acariens appartiennent au groupe des arthropodes divisés en sous-classes : insectes et arachnides. Les acariens sont des arachnides et sont souvent parasites et pathogènes. Il existe une multitude d'acariens connus, plusieurs dizaines de milliers, dont un nombre très limité est nuisible pour l'homme. Les acariens ont une taille de 200 à 500 microns et sont, pratiquement, invisibles à l'œil. Ils vivent essentiellement dans une atmosphère humide (65 à 80% d'humidité relative), obscure et à des températures moyennes idéales de 15 à 25°C. Leur durée de vie est de +/- 3 mois.

On peut citer comme espèces d'acariens par exemple les espèces des genres *Acarus*, *Tyrophagus* et autres. L'espèce *Dermatophagoïdes* est notamment présente dans les poussières de maison et concerne donc plus particulièrement les nuisances chez l'homme. On retrouve deux variétés de *Dermatophagoïdes*, le *D. pteronyssinus* et le *D. farinae*. Les acariens de l'espèce *Dermatophagoïdes* se nourrissent principalement de squames humaines et de déchets des ongles, cheveux, poils, de résidus de la nutrition etc. On s'intéresse plus particulièrement dans la présente invention à l'espèce des *Dermatophagoïdes*.

Selon le premier objet de l'invention, le sulfure de zinc peut être introduit dans tout environnement comprenant des acariens afin de réduire ou éliminer la quantité d'acariens présents dans l'environnement. Par "environnement" on entend tout milieu comprenant au moins des acariens. L'environnement peut être un gaz, de préférence l'air.

Par "réduire" on entend diminuer la quantité d'acariens présents dans l'environnement, comparée à la quantité présente dans l'environnement avant l'introduction dans l'environnement du sulfure de zinc. Par "réduire" on entend également réduire le taux de croissance des nouveaux acariens dans le temps et dans l'environnement. Par "réduire" on entend aussi réduire le taux de reproduction des acariens. Par "éliminer" on entend éliminer de l'environnement la majorité des acariens, c'est-à-dire tuer les acariens présents dans l'environnement (acaricide) ou les rendre inactifs. Par "éliminer" on entend également prévenir la croissance de nouveaux acariens.

Le sulfure de zinc du premier objet de l'invention peut être utilisé en l'état, c'est-à-dire seul, mais il est de préférence supporté par différents supports inactifs sous forme liquide, solide ou gazeuse. De plus, on peut si nécessaire ajouter des additifs tels qu'un tensioactif, un dispersant, un adhésif, un stabilisant et des propulseurs, pour préparer des formulations telles que des poudres pour poudrage, des granulés, des émulsions, des solutions dans une huile, des poudres mouillables, des sols, des compositions fluides, des aérosols, des agents d'enrobage, des fumigants, agents de fumage et ULV (formulations pour agents à très faible volume).

La quantité de sulfure de zinc du premier objet de l'invention appliquée peut varier avec la forme de formulation, ainsi qu'avec l'heure et la date, le lieu et le mode d'application, la nature des organismes nuisibles et le degré de lésion.

L'application du sulfure de zinc du premier objet de l'invention peut se faire par exemple par pulvérisation, par vaporisation, par poudrage, par diffusion de granules et par fumigation, directement ou à l'aide d'appareils, sur des acariens nuisibles ou sur les lieux où les acariens nuisibles se développent.

Le sulfure de zinc de l'invention comme agent antiacarien peut également être mis en œuvre dans toute composition, et en particulier dans toute composition ou produit utilisés dans le domaine des fils, fibres, filaments et articles textiles. Il peut en particulier être mis en œuvre dans des compositions polymériques, ainsi que dans des compositions nettoyantes et/ou de traitement des surfaces textiles, notamment des tapis ou moquettes.

Ainsi le second objet de l'invention concerne des compositions à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif, et notamment des compositions polymériques, de même que des compositions nettoyantes et/ou de traitement des surfaces textiles, notamment des tapis ou moquettes.

Le sulfure de zinc en tant qu'agent antiacarien peut être utilisé comme additif par exemple dans des formulations d'ensimage de fils, fibres et filaments, dans des formulations d'apprêts ou de teintures appliqués sur des surfaces textiles, dans des formulations détergentes telles que des lessives pour surfaces textiles (notamment pour tapis ou moquettes), dans des colles ou adhésifs utilisés par exemple pour la fabrication de moquettes ou de revêtements, dans des supports de surfaces textiles etc.

Selon un mode de réalisation particulier du second objet de l'invention, la proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition est inférieure ou égale à 5%.

Selon un premier mode de réalisation préférentiel du second objet de l'invention, la composition est une composition liquide ou solide pour le nettoyage et/ou le traitement de surfaces textiles, notamment de tapis ou de moquettes.

5 Lesdites compositions peuvent comprendre de 0,05 à 5% de leur poids sec de sulfure de zinc.

Lorsqu'il s'agit de compositions liquides, elles comprennent en outre de l'eau et éventuellement au moins un solvant organique. La quantité d'eau peut représenter au moins 10%, de préférence au moins 50% du poids de la composition ; cette quantité d'eau peut aller jusqu'à 98% du poids de la composition.

10 Parmi les solvants organiques, on peut mentionner les alcools aliphatiques, aromatiques, les éthers de glycol (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérol, benzyl alcool, butoxy propoxy propanol...), de même que des solvants « anti-graisse » tels que des terpènes. Ces solvants peuvent représenter de 0,1 à 50% du poids de la composition liquide.

15 Les compositions liquides peuvent en outre comprendre d'autres additifs usuels mis en œuvre dans les compositions nettoyantes liquides des surfaces textiles, notamment tapis ou moquettes.

On peut mentionner notamment :

- 20 - des agents tensioactifs anioniques (alkylesters sulfonates, alkylsulfates, alkylamides sulfates, sels d'acides gras saturés ou insaturés ...), non-ioniques (dérivés polyalcoxylés d'alkylphénols, d'acides gras, d'amines, d'amides d'acides gras, d'amidoamines, les condensats d'oxyde d'éthylène ou de propylène avec l'éthylènediamine, les alkylpolyglucosides ...), amphotères (alkylamphoacétates ...) ou zwitterioniques (bétaines) ; ils peuvent représenter de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% du poids de la composition liquide ;
- 25 - des adjuvants de détergence (« builder ») inorganiques (polyphosphates, silicates, carbonates, zéolites ...) ou des « builders », chélatants ou séquestrants organiques (polyphosphonates hydrosolubles, polymères ou copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles, acides polycarboxyliques ou leurs sels hydrosolubles, sels d'acides polyacétiques...) ; ils peuvent représenter de 5 à 30 80% du poids de la composition liquide ;
- 35 - des agents antisalissures (dérivés cellulosiques, copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, oligomères ou copolymères polyesters sulfonés ...) ; ils peuvent représenter de 0,01 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% du poids de la composition liquide ;
- des agents de blanchiment (peroxyde d'hydrogène) ;
- des agents inhibiteurs de transfert de couleur (polyamines N-oxyde, copolymères de N-vinylpyrrolidone et de N-vinylimidazole ;

- des agents supresseurs de mousses ;
- des propulseurs (isobutane, propane ...) ;
- et des additifs autres comme des enzymes, des agents tampons, des charges, des parfums ...

5        Lorsqu'il s'agit de compositions solides de nettoyage et/ou de traitement des surfaces textiles , elles comprennent en outre au moins une charge (« filler »), qui peut représenter de 40 à 98,5% du poids de la composition solide.

Ces « fillers » sont notamment de type Borax, de préférence des borates de sodium décahydratés, notamment le sodium tétraborate décahydraté ; il peut s'agir également  
10 des sels inorganiques tels que sulfates, chlorures, carbonates, bicarbonates, phosphates ou nitrates de sodium notamment, de sels d'aluminium comme l'aluminate de sodium, ainsi que le citrate de sodium.

Les compositions solides peuvent en outre comprendre d'autres additifs usuels mis en œuvre dans les compositions nettoyantes solides des surfaces textiles, notamment des  
15 tapis ou moquettes.

On peut mentionner notamment :

- des adsorbants tels que des poudres de cellulose, des mousses de polyurethane, de la bentonite ;
- des alcools ethers tels que l'éthylène glycol monométhyl ether, diethylene glycol  
20 monométhyl ether, propylène glycol monométhyl ether, dipropylène glycol monométhyl ether, éthylène glycol monoéthyl ether, diethylene glycol monoéthyl ether, éthylène glycol monobuthyl ether ;
- des agents tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, sous forme liquide ou solide, comme ceux décrits précédemment ;
- 25 - des agents anti-statiques tels que des oxydes d'aluminium, des sels d'ammonium quaternaires, des alcools éthoxylés, des alkyl phénols, des amines ethoxylées, des savons anioniques, des sulfates, des sulphonates ;
- des agents agglomérants.

Les compositions pour le nettoyage et/ou le traitement des surfaces textiles peuvent être  
30 déposées sur la surface à traiter par différentes méthodes :

- machine à haut débit de vapeur : expulsion de vapeur chaude sous haute pression, vaporisation sur la moquette puis aspiration sous vide.
- imprégnation directe de la formulation nettoyante sur la surface à traiter, avec frottement éventuel à l'aide d'une éponge ou d'une brosse. Le produit peut ensuite  
35 être enlevé par absorption sur un absorbant ou par aspiration sous vide.
- vaporisation de la formulation nettoyante sur la moquette sous forme de fines gouttes. Le produit peut éventuellement être séché par passage d'air chaud. Les résidus étant ensuite enlevés par aspiration ou brossage.

- application à l'aide d'une shampoineuse.

Les compositions liquides peuvent éventuellement être diluées à l'eau avant emploi.

Les compositions pour le nettoyage et/ou le traitement des articles textiles peuvent être mises en œuvre selon des quantités, exprimées en matière sèche, de 0,01 à 200 mg/m<sup>2</sup> de surface à traiter.

Selon un deuxième mode de réalisation préférentiel du second objet de l'invention, la composition est une composition polymérique.

La composition polymérique de l'invention comprend une matrice polymérique.

- 10 Toute matrice polymérique connue de l'homme du métier peut être mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention.

La matrice polymérique de l'invention est de préférence une matrice thermoplastique. La matrice thermoplastique conforme à l'invention est un polymère thermoplastique.

- 15 A titre d'exemple de polymères pouvant convenir, on cite : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl-  
20 méthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, le hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues  
25 chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-  
30 phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène  
35 téréphtalamide), et polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-



cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille ;  
5 les poly(arylène sulfides) comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs  
10 copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide acrylique, les copolymères éthylène- alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -  
15 styrène , les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que  
20 produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate et les composés  
25 de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl) propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges d'au moins  
30 deux des polymères précédents.

Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoilées ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes  
35 macromoléculaires étoilées ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique de l'invention est un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document  
5 WO 99/03909.

La matrice thermoplastique de l'invention peut également être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre un copolyamide  
10 hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.

Comme autre type de matrice polymérique pouvant être mise en œuvre dans le  
15 cadre de l'invention, on peut citer les polymères thermostables : ces polymères sont de préférence infusibles ou présentent un point de ramollissement supérieur à 180°C, de préférence  $\geq 200^\circ\text{C}$ , ou supérieur. Ces polymères thermostables peuvent par exemple être choisis parmi les polyamides aromatiques, les polyamides imide tels que les polytrimellamide -imide, ou les polyimides tels que les polyimides obtenus selon le  
20 document EP 0119185, connus dans le commerce sous la marque P84. Les polyamides aromatiques peuvent être tels que décrits dans le brevet EP 0360707. Ils peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans le brevet EP 0360707.

Comme autre matrice polymérique, on peut citer également la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose etc.

25 La matrice polymérique de l'invention peut également être du type des polymères utilisés dans les adhésifs, tels que les copolymères d'acétates de vinyles plastisol, les latex acryliques, les latex uréthanes, les PVC plastisol etc.

Parmi ces matrices polymériques, on préfère tout particulièrement les polyamides semi-cristallins, tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide  
30 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, les polyamides semi-aromatiques obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL; les polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfinés tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les  
35 latex acryliques et uréthane; le PVC, la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.

Les compositions peuvent contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants tels que le dioxyde de titane.

Le troisième objet de l'invention concerne les fils, fibres, filaments et articles  
5 obtenus à partir des compositions, et notamment des compositions polymériques décrites ci-dessus.

En effet, les compositions notamment polymériques selon l'invention peuvent être mises en forme de fils, fibres et filaments par filage. Elles peuvent également être mises en forme d'articles moulés, par exemple par injection ou par extrusion.

10 Les fils, fibres et filaments de l'invention peuvent être obtenus par exemple par filage en fondu, ou par filage par voie humide, des compositions notamment polymériques de l'invention.

Les compositions polymériques sont de préférence réalisées par introduction du sulfure de zinc dans le polymère fondu dans un dispositif de mélange, par exemple en  
15 amont d'un dispositif de filage. Elles peuvent également être réalisées par introduction du sulfure de zinc dans une solution de polymère, par exemple en amont d'un dispositif de filage par voie humide. Elles peuvent également être réalisées par introduction du sulfure de zinc dans le milieu réactionnel comprenant les monomères à l'origine du polymère (milieu de polymérisation).

20 Par filage des compositions notamment polymériques de l'invention, on peut obtenir par exemple des fils multifilamentaires continus, des fibres courtes ou longues, des monofilaments, des filés de fibres, des nappes, des rubans, des câbles etc. Il peut s'agir également de fils continus gonflants (BCF : "Bulk Continuous Filament"), utilisés notamment pour la fabrication de revêtements textiles, tels que les moquettes et tapis.

25 Tous les traitements classiques dans le domaine textile peuvent être appliqués aux fils, fibres et filaments de l'invention, tels que l'étirage, la texturation, la teinture etc.

Dans le domaine des fils, fibres, filaments textiles, la faible taille des particules de sulfure de zinc -dont le diamètre peut être de l'ordre de 0,3µm- est un avantage dans les procédés de filage notamment.

30 Les fils, fibres et filaments décrits ci-dessus présentent des propriétés antiacariennes permanentes.

L'invention concerne également des articles obtenus à partir des fils, fibres, filaments décrits ci-dessus. De tels articles peuvent être obtenus notamment à partir d'un seul type de fils, fibres, filaments ou au contraire à partir d'un mélange de fils, fibres,  
35 filaments de types différents. L'article comprend au moins en partie des fils, fibres, filaments selon l'invention. Pour un type donné de fils, fibres, filaments -par exemple des

fils, fibres, filaments ne contenant pas de sulfure de zinc-, des fils, fibres ou filaments de natures différentes peuvent être utilisés dans l'article de l'invention.

Comme articles, on peut citer par exemple des articles tissés, non tissés, tricotés.

La présente invention concerne également les articles textiles composites, c'est-à-dire les articles textiles à plusieurs composants. Ces composants peuvent être par exemple des fibres courtes, des supports, des adhésifs ou colles, des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments tels que des articles non tissés etc.

Comme articles textiles composites, on peut citer par exemple les surfaces floquées dont les principaux composants sont généralement des fibres courtes, un adhésif ou une colle, et un support.

On peut citer également les surfaces tuftées utilisées notamment dans les moquettes, les revêtements d'ameublement ou muraux etc., dont les principaux composants sont généralement des fils, fibres, filaments ou des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments, un support, et éventuellement un adhésif ou colle.

Dans le cadre de l'invention, au moins un des composants de l'article textile composite comprend du sulfure de zinc.

Dans une surface floquée par exemple, le sulfure de zinc peut être présent dans les fibres de la surface floquée et/ou dans la colle ou adhésif utilisé pour le floquage et/ou dans le support de la surface floquée.

Les fibres d'une surface floquée peuvent par exemple être des fibres selon l'invention. L'adhésif ou la colle d'une surface floquée ou tuftée peut être obtenu à partir d'une composition selon l'invention. Le support d'une surface floquée ou touffetée peut également être obtenu à partir d'une composition ou d'un article selon l'invention.

Les articles textiles décrits ci-dessus présentent des propriétés antiacariennes permanentes.

Les compositions, fils, fibres, filaments, articles et articles textiles composites peuvent être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit susceptible d'être en contact avec des acariens, tels que les moquettes, les tapis, les revêtements d'ameublement, les revêtements de surface, les canapés, les rideaux, la literie, les matelas et oreillers etc.

Les compositions, fils, fibres, filaments, articles et articles textiles composites de l'invention permettent de préférence un contrôle de population des acariens CP -tel que défini dans les exemples 12, 13 ou 14- après 6 semaines au moins égal à 50, le CP étant mesuré selon la norme AFNOR NF G 39-011. La méthode de mesure utilisée est l'une des méthodes décrites décrites dans les exemples 12, 13 ou 14, la méthode étant définie en fonction de la nature du type de produit à tester (composition, poudre, tricot, moquette etc.)

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

### **EXEMPLES**

- 5 **Exemple 1 - 7 : Préparation des échantillons de poudre de polyamide 6.6, de polyamide 6, de polypropylène ou de polyester additionnés ou non de ZnS.**

#### **Matrice PA 66**

- 10 Le polyamide 66 noté PA 66 mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulfurique à 96%).

Deux types de ZnS ont été utilisés :

- ZnS 1 : ZnS de granulométrie centrée autour de 0.3µm et présentant une pureté de 98%.
- 15 ▫ ZnS 2 : ZnS de granulométrie centrée autour de 2.6µm et présentant une pureté de 99.99% commercialisé par la société Aldrich sous la référence 24462-7.

- 20 L'incorporation du ZnS dans le PA66 se fait par mélange de poudres. Le mélange est séché 16h à 80°C sous vide de 50 mbars environ puis introduit dans un dispositif d'extrusion qui assure le mélange en phase fondue. Les caractéristiques de marche de l'extrudeur sont les suivantes :

- Température du fondu : 285°C environ
- Temps de séjour en fondu : 3 minutes

- 25 Le jonc obtenu en sortie du dispositif d'extrusion est trempé dans de l'eau à 20°C environ puis concassé et broyé après refroidissement avec de la carboglace avec un broyeur ultra centrifuge Retsch ZM 1000. La granulométrie de la poudre obtenue est inférieure à 500µm.

Les compositions suivantes ont été réalisées

Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

30

<i>Référence</i>	<i>Taux de ZnS 1 (% p/p)</i>	<i>Taux de ZnS 2 (% p/p)</i>
1-a1	0	0
1-b1	0.5	0
1-c1	1	0
1-a2	0	0
1-b2	0	0.5
1-c2	0	1

**Matrice PA 6**

Deux types de polyamide 6, noté PA 6, ont été utilisés :

- PA 6-1 : PA 6, ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulfurique à 96%).
- 5 ▫ PA 6-2 : polyamide 6, comprenant 0.3% de TiO<sub>2</sub> et de viscosité relative de 2.7 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulfurique à 96%).

Le ZnS utilisé est le ZnS 1.

L'incorporation du ZnS dans ces PA6 se fait de la même façon que dans l'exemple 1.

Les caractéristiques de marche de l'extrudeur sont les suivantes :

- 10 ▫ Température du fondu : 240°C environ
- Temps de séjour en fondu : 3 minutes

Le jonc obtenu en sortie du dispositif d'extrusion est trempé dans de l'eau à 20°C environ puis concassé et broyé après refroidissement avec de la carboglace avec un broyeur ultra centrifuge Retsch ZM 1000. La granulométrie de la poudre obtenue est inférieure à  
15 500µm.

Les compositions suivantes ont été réalisées

Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

20

<i>Référence</i>	<i>Matrice PA 6</i>	<i>Taux de ZnS (% p/p)</i>
2-a	PA 6-1	0
2-b	PA 6-1	0.5
2-c	PA 6-1	1
3-a	PA 6-2	0
3-b	PA 6-2	0.5
3-c	PA 6-2	1

Des mélanges ont également été effectués en utilisant le PA 6-1, 0.5% en poids de ZnS 1 et un pourcentage donné de stabilisant et de pigments classiques.

- Le stabilisant utilisé est incorporé sous forme de masterbatch de PA 6 comprenant 10%  
25 en poids de mélange de KI et Cul.

Les différents pigments utilisés sont également incorporés sous forme de masterbatch dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Pigment noir : masterbatch de PA 6 comprenant 20% de pigment (réf Sandofil MP-HPLA-AN FG de Clariant)
- 30 ▫ Pigment violet 1 : masterbatch de PA 6 comprenant 25% de pigment (réf Sandofil MP-BPL FG de Clariant)

- Pigment marron : masterbatch de PA 6 comprenant 50% de pigment (réf Sandofil MP-2GL-AN FG de Clariant)
- Pigment jaune : masterbatch de PA 6 comprenant 25% de pigment (réf Sandofil MP-2G AN FG de Clariant)
- 5 ▫ Pigment bleu : masterbatch de PA 6 comprenant 20% de pigment (réf Sandofil MP-2GLS AN FG de Clariant)
- Pigment rouge : masterbatch de PA 6 comprenant 25% de pigment (réf Sandofil MP-G-AN FG de Clariant)

10 L'incorporation du ZnS, du stabilisant et des pigments dans le PA 6 se fait par mélange de poudres, de la même façon que dans l'exemple 1 et le mélange est extrudé avec les mêmes conditions opératoires que dans les exemples 2 et 3 ayant comme matrice le PA 6.

Les compositions suivantes ont été réalisées (base PA 6-1 + 0.5% ZnS 1)

Référence	Taux ZnS (%p/p)	Taux de masterbatch de stabilisant (% p/p)	Masterbatch de pigments	
			Nature du pigment	Taux de masterbatch de pigment (%p/p)
4-a1	0	0	-	0
4-a2	0.5	0	-	0
4-b1	0	0.2	pigment noir	1.6
4-b2	0.5	0.2	pigment noir	1.6
4-c1	0	0.2	pigment violet 1	1.5
4-c2	0.5	0.2	pigment violet 1	1.5
4-d1	0	0.2	pigment marron	2.0
4-d2	0.5	0.2	pigment marron	2.0
4-e1	0	0.2	pigment jaune	6.0
4-e2	0.5	0.2	pigment jaune	6.0
4-f1	0	0.2	pigment bleu	2.3
4-f2	0.5	0.2	pigment bleu	2.3
4-g1	0	0.2	pigment rouge	3.5
4-g2	0.5	0.2	pigment rouge	3.5

15

### Matrice polypropylène

Le polypropylène noté PP mis en œuvre est la référence Pro-Fax 6301 commercialisée par la société Basell. Le ZnS utilisé est le ZnS 1.

L'incorporation du ZnS dans le PP se fait de la même façon que dans l'exemple 1 mais le mélange n'est pas séché avant extrusion mais simplement conservé dans un dessiccateur sous P2O5. Les caractéristiques de marche de l'extrudeur sont précisées ci-après :

- Température du fondu : 210°C environ
- 5 □ Temps de séjour en fondu : 3 minutes

Pour l'étape de broyage, le mélange est refroidi par carboglace et azote liquide.

Les compositions suivantes ont été réalisées

10 Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

<i>Référence</i>	<i>Taux de ZnS (% p/p)</i>
5-a	0
5-b	0.5
5-c	1

#### Matrice polyester

Deux matrices polyester, notées PET, ont été mises en œuvre :

- 15 □ PET 1 : PET ne comprenant pas de dioxyde de titane, et dont l'indice de viscosité est 83.6 (mesuré à une concentration de 5 g/l dans un mélange 50/50 p/p de phénol et de dichlorobenzène).
- PET 2 : PET comprenant 0.4% de dioxyde de titane, et dont l'indice de viscosité est 74.6 (mesuré à une concentration de 5 g/l dans un mélange 50/50 p/p de phénol et de dichlorobenzène).

20 Le ZnS utilisé est le ZnS 1.

L'incorporation du ZnS dans le PET se fait de la même façon que dans l'exemple 1 mais le mélange est séché 16h à 150°C sous vide de 50 mbars environ. Les caractéristiques de marche de l'extrudeur sont précisées ci-après :

- Température du fondu : 280°C environ
- 25 □ Temps de séjour en fondu : 3 minutes

Les compositions suivantes ont été réalisées

Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

<i>Référence</i>	<i>Matrice PET</i>	<i>Taux de ZnS (% p/p)</i>
6-a	PET 1	0
6-b	PET 1	0.5
6-c	PET 1	1
7-a	PET 2	0
7-b	PET 2	0.5
7-c	PET 2	1



**Exemple 8 : Préparation de fils de polyamide 6.6 additionné ou non de ZnS et réalisation de surfaces tricotées**Préparation des fils

- 5 Le polyamide 66 mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2.5 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulphurique à 96%). Le ZnS utilisé est le ZnS 1. L'incorporation du ZnS dans le PA 66 se fait par mélange de poudres puis en phase fondue à l'aide d'un dispositif d'extrusion. Le mélange fondu est ensuite filé avec une température en tête de filière de 285°C environ,
- 10 refroidi à l'air (20°C, humidité relative 66%), appelé avec une vitesse au premier point d'appel de 4200 m/min de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire de 42 dtex pour 10 filaments. Le multifilament ou fil est constitué de 10 brins et le diamètre du brin est d'environ 20 µm.
- 15 Les compositions suivantes ont été réalisées
- Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

<i>Référence</i>	<i>Taux de ZnS (% p/p)</i>
8-a	0
8-b	1
8-c	2

Caractérisation des échantillons

- 20 Les propriétés des fils obtenus sont précisées ci-après :
- Allongement rupture : 80 à 85% (selon la norme ISO 2062)
  - Tenacité rupture : 22 à 24 cN/tex (selon la norme ISO 2062)

Réalisation des tricots

- 25 La réalisation des surfaces tricotées est effectuée par tricotage monochute. On obtient des chaussettes de 8 cm de diamètre environ ayant un poids par unité de surface de 35 g/m<sup>2</sup> environ. La numérotation des tricots écrus est identique à celle des fils : de 8-a à 8-c.

- 30 **Exemple 9 : Préparation de fils de polyamide 6.6 additionné ou non de ZnS et réalisation de surfaces tricotées**

Préparation de fils

Le polyamide 66 mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2.6 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide

sulphurique à 96%). Le ZnS est introduit sous forme de masterbatch. Le masterbatch est constitué de ZnS 1 introduit à 40% en poids dans du PA 6 de viscosité relative 2 (mesurée à une concentration de 10 g/l dans de l'acide sulphurique à 96%).

Il est introduit dans le PA 66 dans une extrudeuse à l'aide d'un doseur gravimétrique. Le  
5 fondu est ensuite filé avec une température en tête de filière de 286 °C environ, refroidi à l'eau et appelé avec une vitesse au premier point d'appel de 600 m/min, puis étiré à un taux d'environ 2.7 de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire de 1250 dtex pour 68 filaments. Le multifilament ou fil est constitué de 68 brins et le diamètre du brin est d'environ 43 µm.

10

Les compositions suivantes ont été réalisées

Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

Référence	Taux de ZnS (% p/p)
9-a	0
9-b	0.2
9-c	1

15

A titre de comparaison, un fil de 1250dtex pour 68 filament contenant 0.3% de TiO<sub>2</sub> a été ajouté à la série, il sera numéroté 9-e.

#### Caractérisation des échantillons

Les propriétés des fils obtenus sont précisées ci-après :

20

- Allongement rupture : 40 à 44% (selon la norme ISO 2062)
- Tenacité rupture : 20 à 21 cN/tex (selon la norme ISO 2062)

#### Réalisation des tricots

25

La réalisation des surfaces tricotées est effectuée par tricotage monochute. On obtient des chaussettes de 6 cm de diamètre environ ayant un poids par unité de surface de 300 g/m<sup>2</sup> environ. La numérotation des tricots écrus est identique à celle des fils : de 9-a à 9-c.

- Les tricots ont ensuite été teints en eau adoucie à pH 6 avec un rapport de bain de 1/50, selon une méthode connue de l'homme du métier.

Deux colorants différents ont été utilisés :

30

- Colorant 1 : colorant acide Acid Blue 80® commercialisé par la société CIBA.
- Colorant 2 : colorant métallifère Acid Blue 284® commercialisé par la société Yorkshire.

Il n'a pas été remarqué de différence significative de prise de teinture entre les 5 tricots.

Les échantillons sont alors numérotés comme indiqué dans le tableau ci-dessous

Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

<i>Référence</i>	<i>Taux de ZnS (% p/p)</i>	<i>Taux de TiO<sub>2</sub> (% p/p)</i>	<i>Colorant</i>
9-a1	0	0	Colorant 1
9-b1	0.2	0	Colorant 1
9-c1	1	0	Colorant 1
9-d1	0	0.3	Colorant 1
9-a2	0	0	Colorant 2
9-b2	0.2	0	Colorant 2
9-c2	1	0	Colorant 2
9-d2	0	0.3	Colorant 2

5

#### **Exemple 10 : Réalisation de moquettes avec les fils obtenus selon l'exemple 9**

##### Réalisation des fils pour le tuft

Les fils obtenus selon l'exemple 9 ont été préparés selon le procédé suivant : rassemblement de deux fils 1250/68 par retordage à 220 tours/m et thermofixation selon le procédé superba connu de l'homme du métier.

10

Les fils suivants ont été produits :

<i>Référence du fil 1250/68</i>	<i>Référence du fil thermofixé pour le tuft</i>
9-a	10-a
9-b	10-b
9-c	10-c
9-d	10-d

##### Réalisation des moquettes

15

Les fils obtenus précédemment ont été tuftés sur un support primaire constitué d'une toile de rubans tissés de PP (référence : Ribbon 9020FS® commercialisé par la société Carpet Backing, Italie). Un tuft velours saxony a été produit. La jauge est de 1/10", avec 50 points pour 10 cm, une hauteur de tapis de 6 mm environ et un poids de 820 g de fils par m<sup>2</sup>.

20

Les tufts obtenus précédemment ont parfois été teints selon le procédé suivant : 30 min à 98°C, pH 6 avec une formule de colorants composée de phosphate mono sodique, d'Univadine, de jaune Tectilon, de rouge Tectilon, de bleu Tectilon puis adoucis (20 minutes à 40°C une solution de Sandotex CD pâte 0,5%, et d'acide tartrique 0,2 g/l). Les

tufts écrus ou teints ont été collés sur un support secondaire constitué d'une toile de PP (référence 72/730 HF® commercialisé par la société Carpet Backing, Italie). La colle utilisée est constituée de latex synthétiques SBS + 500 parties par poids de carbonate de calcium (référence de la colle : Latex VM 612 IM 1201 Polyfass® commercialisé par la société Synthomer). Elle est appliquée sur le backing primaire de façon à obtenir 950 g

5 de colle par m<sup>2</sup> de tuft environ après séchage.

Les moquettes obtenues sont les suivantes :

Référence du fil pour le tuft	Etape de teinture	Référence de la moquette
10-a	non	10-a1
	oui	10-a2
10-b	non	10-b1
	oui	10-b2
10-c	non	10-c1
	oui	10-c2
10-d	non	10-d1
	oui	10-d2

Les moquettes subissent ensuite un lavage extraction à l'eau avant le test d'activité.

10

#### **Exemple 11 : préparation des échantillons de colle pour moquette additionnés ou non de ZnS**

La colle utilisée est constituée de latex synthétiques SBS + 500 parties par poids de carbonate de calcium (référence de la colle : Latex VM 612® commercialisé par la société Synthomer). Le ZnS utilisé est le ZnS 1, il est introduit dans la colle sous forme de poudre puis mélangé avec un mixeur (Kika Labortechnik) pendant 5 à 10 min environ.

15 La colle ainsi obtenue est étalée sur un carton sous forme d'un disque de 8 cm de diamètre et 2 à 3 mm d'épaisseur.

Les compositions suivantes ont été produites

20 Le taux de ZnS est exprimé en poids de ZnS par rapport au poids total de la composition

<i>Référence de la colle</i>	<i>Taux de ZnS (% p/p)</i>
11-a	0
11-b	5

**Exemple 12 : Caractérisation du comportement par rapport aux acariens des échantillons de poudre pures de ZnS ou de poudres obtenues selon les exemples 1-7**

**Principe**

- 5 Cette caractérisation est réalisée par un laboratoire agréé par le Ministère de l'agriculture, de la pêche et de l'alimentation. L'objectif est d'évaluer l'efficacité de poudres de PA additivées ou non de ZnS sur le contrôle de l'évolution d'une population d'acariens de la poussière (*dermatophagoïdes pteronyssinus*). Le suivi est effectué sur deux cycles de développement des acariens soit 6 semaines.

10

**Elevage d'origine des acariens**

Les acariens utilisés proviennent d'une souche de laboratoire élevée sur un substrat composé d'un mélange 50/50 (p/p) de germes de blé et de levures de bière en paillettes calibrées par tamisage (fragments inférieurs à 1 mm). La température est comprise entre

15

23 et 25°C et l'humidité relative maintenue à 75% par la mise en présence d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. La souche est conservée à l'obscurité. La souche est fournie par le Laboratoire des Insectes et Acariens des Denrées de l'Institut National de Recherches Agronomiques de Bordeaux (INRA) selon la norme AFNOR NF G 39-011.

20

**Méthode expérimentale**

La méthode s'inspire directement de la norme AFNOR NF G 39-011 avec les variantes suivantes :

25

- L'unité expérimentale est constituée d'une enceinte de 8 cm de diamètre étanche aux acariens mais autorisant une aération et dans laquelle se trouve :
    - 5 g de milieu nutritif (aliment 1 / annexe NF G 39-011)
    - 5 g de poudre à tester, tapissant le fond de l'enceinte
  - la recherche est effectuée par dépôt de 50 acariens dans ces dispositifs
  - 4 répétitions sont réalisées le même jour par facteur expérimental, y compris pour les
- 30 lots témoins constitués du même dispositif mais avec la poudre non additivée. Le résultat est exprimé sous forme de moyenne et d'écart-type sur ces 4 échantillons.

30

Le contrôle consiste à compter le nombre d'acariens vivants après le délai de 6 semaines. Un comptage direct étant rendu impossible de par la structure du substrat, on utilise une extraction par la chaleur selon les recommandations de la norme AFNOR NF

35

G 39-011. Le critère d'efficacité d'un additif est alors défini comme le coefficient de contrôle de la population d'acariens (CP) soit :

$$CP = \frac{(\text{Population sur la poudre non additivée} - \text{population sur poudre additivée})}{\text{Population sur la poudre non additivée}} \times 100$$

5 Les comptages de population étant tous réalisés à 6 semaines.

L'interprétation de CP est la suivante :

- 10
  - Plus CP sera proche de 0, et moins l'additivation sera efficace puisque la population sur l'échantillon additivé progressera au même rythme que celle sur l'échantillon non additivé ;
  - Plus CP sera proche de 100, et plus l'additivation sera efficace en ayant éradiqué la population d'acariens et enrayé son processus d'expansion.

### **Résultats expérimentaux**

15 Les tableaux suivants présentent la synthèse des données pour les différentes séries expérimentales :

#### Poudres pures de ZnS

Des poudres pures ont été testées :

- 20
  - Poudre ZnS 1
  - Poudre ZnS 2

Dans ce cas, le témoin de croissance pour les acariens est du PA 66 non extrudé. Les résultats sont les suivants

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
PA 66 non extrudé	864	91	
ZnS 1	318	31	63
ZnS 2	305	30	65

25 L'expansion naturelle des acariens sur la poudre non additivée valide les essais dans la mesure où cela confirme les conditions extrêmement favorables auxquelles sont soumises les poudres : les populations d'acariens non soumises à l'additif ont en effet un facteur d'accroissement de plus de 15.

Dans les deux cas, le ZnS conduit à un contrôle de la population des acariens.

30

#### Poudres obtenues selon l'exemple 1 : matrice PA 66

Les résultats sont les suivants

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
1-a1	939	65	
1-b1	84	8	91
1-c1	92	17	90

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
1-a2	824	23	
1-b2	153	19	81
1-c2	133	15	84

Le témoin de croissance des acariens est conforme.

L'additivation de ZnS dans le PA 66 enrayer le processus d'expansion de la population des acariens.

- 5 Un essai supplémentaire a été conduit sur deux poudres mais en substituant, lors du test anti-acarien, les 5g de milieu nutritif classique par 200mg de milieu nutritif plus « naturel », composé de 50% p/p de poils de barbe préalablement lavés à l'éthanol et de 50% p/p de poussière domestique tamisée à 20µm.

Les résultats sont les suivants :

10

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
1-a1	1017	114	
1-b1	196	16	81

Le témoin de croissance des acariens est conforme.

L'activité anti-acarienne du ZnS introduit dans le PA 66 est retrouvée même en présence d'une nourriture très riche pour les acariens.

- 15 Poudres obtenues selon les exemples 2 à 4 : matrice PA 6

Les résultats sont les suivants

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
2-a	707	23	
2-b	131	10	81
2-c	124	11	82

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
3-a	820	66	
3-b	266	36	68
3-c	244	27	70

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
4-a1	707	23	
4-a2	131	10	81
4-b1	610	53	
4-b2	200	18	67
4-c1	782	45	
4-c2	205	29	74
4-d1	800	37	
4-d2	146	35	82
4-e1	847	41	
4-e2	114	19	87
4-f1	730	80	
4-f2	210	20	71
4-g1	749	68	
4-g2	211	25	72

Le témoin de croissance des acariens est conforme sur chaque témoin.

L'additivation de ZnS dans le PA 6 enraye le processus d'expansion de la population des acariens et ceci même en présence d'autres additifs (TiO<sub>2</sub>, stabilisant, pigments).

#### 5 Poudres obtenues selon l'exemple 5 : matrice PP

Les résultats sont les suivants

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
5-a	833	55	
5-b	359	36	57
5-c	219	32	74

Le témoin de croissance des acariens est conforme.



L'additivition de ZnS dans le PP enraye le processus d'expansion de la population des acariens.

Poudres obtenues selon les exemples 6 et 7 : matrice PET

5 Les résultats sont les suivants

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
6-a	870	61	
6-b	343	27	61
6-c	186	18	79

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
7-a	870	56	
7-b	217	47	75
7-c	227	36	74

Le témoin de croissance des acariens est conforme.

10 L'additivition de ZnS dans le PET enraye le processus d'expansion de la population des acariens.

15 **Exemple 13 : Caractérisation du comportement par rapport aux acariens de tricots obtenus selon les exemples 8 et 9, de moquettes obtenues selon l'exemple 10, de colles obtenues selon l'exemple 11**

***Méthode expérimentale***

20 Cette caractérisation est réalisée dans le même laboratoire qui a effectué les tests de l'exemple 12. Le principe de la caractérisation, l'origine des acariens sont identiques. La méthode est similaire sauf que l'unité expérimentale est constituée d'une enceinte de 8 cm de diamètre étanche aux acariens mais autorisant une aération et dans laquelle se trouve :

- 5 g de milieu nutritif (aliment 1 / annexe NF G 39-011)
- une parcelle de tricot, de moquette ou de colle à tester tapissant le fond de l'enceinte.

25 Le mode de comptage des acariens et le calcul du coefficient de contrôle de la population d'acariens (CP) est identique à l'exemple 12.

$$CP = \frac{(\text{Population sur la parcelle non additivée} - \text{population sur parcelle additivée})}{\text{Population sur la parcelle non additivée}} \times 100$$

Les comptages de population étant tous réalisés à 6 semaines.

5

### Résultats expérimentaux

Les tableaux suivants présentent la synthèse des données pour les différentes séries expérimentales :

#### 10 Tricots obtenus selon l'exemple 8

Les résultats sont les suivants

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
8-a	848	50	
8-b	257	24	72
8-c	177	16	81

Le témoin de croissance des acariens est conforme sur le tricot témoin.

L'activité anti-acarienne du ZnS est retrouvée après l'étape de filage et de tricotage :

#### 15 l'additivation de ZnS dans le PA 66 enraye le processus d'expansion de la population des acariens.

#### Tricots obtenus selon l'exemple 9

Les résultats sont les suivants :

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
9-a	878	26	
9-b	391	24	55

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
9-a1	809	46	
9-b1	348	34	57

<i>Référence</i>	<i>Nombre d'acariens vivants après 6 semaines</i>		<i>CP</i>
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
9-a2	794	88	
9-b2	319	25	60

Le témoin de croissance des acariens est conforme sur les tricots témoins écrus ou teints.

L'activité anti-acarienne du ZnS est retrouvée après l'étape de filage, de tricotage et de teinture : l'additivation de ZnS dans le PA 66 enraye le processus d'expansion de la population des acariens.

5

#### Moquettes obtenues selon l'exemple 10

Les résultats sont les suivants :

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
10-a1	852	27	
10-b1	258	44	70
10-c1	129	15	85
10-d1	800	30	7

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
10-a2	791	29	
10-b2	275	17	65
10-c2	112	12	86
10-d2	757	38	4

10 Le témoin de croissance des acariens est conforme sur les moquettes témoins écrues ou teintes.

L'activité anti-acarienne du ZnS est retrouvée après l'étape de filage, de construction de la moquette et de teinture : l'additivation de ZnS dans le PA 66 enraye le processus d'expansion de la population des acariens.

15

Un essai supplémentaire a été conduit sur les mêmes moquettes teintes mais en laissant un délai de croissance des acariens de 9 semaines au lieu des 6 semaines habituellement utilisées. Les résultats sont les suivants :

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
10-a2	1180	24	
10-c2	119	7	90
10-d2	1170	106	1

20 Le témoin de croissance des acariens est conforme sur les moquettes témoins teintes.

L'activité anti-acarienne du ZnS est retrouvée confirmée sur une durée plus longue et a même tendance à s'accroître.

#### Colles obtenues selon l'exemple 11

5 Les résultats sont les suivants

Référence	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP
	Moyenne	Ecart-type	Moyen
11-a	786	39	
11-b	406	20	51

Le témoin de croissance des acariens est conforme sur le tricot témoin.

#### 10 **Exemple 14 : Caractérisation du comportement par rapport aux acariens de moquettes PA traitées en surface avec de la poudre de ZnS**

##### **Principe**

L'objet de cette étude est d'évaluer l'efficacité d'une poudre destinée à être appliquée sur les revêtements de sols en traitement curatif et/ou préventif pour lutter contre les populations d'acariens de la poussière.

15 Cette caractérisation est réalisée dans le même laboratoire qui a effectué les tests de l'exemple 12. L'origine des acariens est identique

L'essai comporte deux volets :

- un essai curatif par dépôt du produit sur une population d'acariens en place,
  - un essai préventif avec dépôt d'acariens sur des surfaces de moquettes
- 20 préalablement traitées avec le produit.

Le suivi s'effectue sur une durée d'au moins deux cycles, soit 6 semaines et en comparaison avec une population non soumise au produit..

##### **Méthode expérimentale**

25 La méthode expérimentale s'inspire du cadre expérimental de la norme AFNOR NF G 39-011.

L'unité expérimentale est constituée par une enceinte de 8 cm de diamètre étanche aux acariens mais autorisant une aération et dans laquelle se trouvent :

- une parcelle de moquette rase polyamide en plancher
- 30 ▫ 5g de milieu nutritif (poussière + squames de peau)
- la dose correspondante de la poudre à tester

Le ZnS testé est le ZnS 1.

Procédure essai curatif :

- ◻ environ 50 acariens actifs sont déposés sur les moquettes
- ◻ le produit à tester est mélangé à la nourriture et saupoudré avec une salière sur la  
5 moquette contenant les acariens
- ◻ 4 répétitions sont réalisées le même jour par facteur expérimental, y compris pour les  
lots témoin constitués du même dispositif mais sans le produit
- ◻ le produit est appliqué à raison de 160 mg/m<sup>2</sup>
- ◻ 2 comptages des populations d'acariens sont réalisés après 4 et 6 semaines  
10 d'incubation en conditions optimales de développement

Procédure essai préventif :

- ◻ le produit est mélangé à la nourriture et saupoudré avec une salière sur des parcelles  
de moquettes sans acariens
- 15 ◻ un mois plus tard, environ 50 acariens actifs sont déposés sur les moquettes traitées
- ◻ 4 répétitions sont réalisées par facteur expérimental, y compris pour les lots témoin  
constitués du même dispositif mais sans le produit (même témoin que pour l'essai  
curatif)
- ◻ le produit est appliqué à raison de 10, 40, 80 et 160 mg/m<sup>2</sup>
- 20 ◻ un comptage des populations d'acariens est réalisé après 6 semaines d'incubation en  
conditions optimales de développement

Les contrôles consistent à compter le nombre d'acariens vivants après le délai de 4 ou 6 semaines d'incubation.

- 25 Le mode de comptage des acariens et le calcul du coefficient de contrôle de la population d'acariens (CP) est identique à l'exemple 12.

30 
$$CP = \frac{(\text{Population sur la parcelle non traitée} - \text{population sur parcelle traitée})}{\text{Population sur la parcelle non traitée}} \times 100$$

Les comptages de population sur témoin et traité sont tous réalisés à même nombre de semaines.

**PLAN EXPERIMENTAL**35 Essai curatif :

- ◻ poudre testée : 160 mg/m<sup>2</sup>
- ◻ témoin non traité

Essai préventif :

- poudre testée : 10, 40, 80 et 160 mg/m<sup>2</sup>
- témoin non traité

5

**Résultats expérimentaux**

Les tableaux suivants présentent la synthèse des données pour les différentes séries expérimentales :

10 Essai curatif

Les résultats sont les suivants

Traitement	Quantité (mg/m <sup>2</sup> )	Nombre d'acariens vivants après 4 semaines		CP 4 sem	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP 6 sem
		Moyenne	Ecart-type	Moyen	Moyenne	Ecart-type	Moyen
rien		257	39		905	32	
ZnS 1	160	148	26	42	284	26	69

Le témoin de croissance des acariens est conforme sur la moquette non traitée.

- 15 L'activité anti-acarienne du ZnS est retrouvée, l'effet est croissant avec le temps d'incubation.

Essai préventif

Les résultats sont les suivants

20

Traitement	Quantité (mg/m <sup>2</sup> )	Nombre d'acariens vivants après 4 semaines		CP 4 sem	Nombre d'acariens vivants après 6 semaines		CP 6 sem
		Moyenne	Ecart-type	Moyen	Moyenne	Ecart-type	Moyen
rien		257	39		905	32	
ZnS 1	10	242	29	6	849	37	6
ZnS 1	40	154	19	40	361	20	60
ZnS 1	80	142	14	45	315	33	65
ZnS 1	160	123	12	52	290	28	68

Le témoin de croissance des acariens est conforme sur la moquette non traitée.

L'activité anti-acarienne du ZnS est retrouvée, l'effet est croissant avec le temps d'incubation et la concentration déposée sur la moquette.

**Exemple 15 : Composition liquide à propriétés antiacariennes pour surfaces textiles**

Ingrédients	Fonction	% massique
Eau		90,5%
ZnS		1%
Polymère acrylique		0,2%
2-amino-2-méthyl –1 propanol		0,2%
C12-C14 alcool éthoxylé 7OE	Tensioactif non ionique	0,1%
Hydrocarbène isoparaffinique	Solvant	8%

**Exemple 16 : Composition liquide à propriétés antiacariennes pour surfaces textiles**

Ingrédients	Fonction	% massique
Eau		75,5%
ZnS		2%
Lauryl ether sulfate de sodium	Tensioactif anionique	10%
Lauramide sulfosuccinate disodique	Tensioactif anionique	10%
Isopropanol	Solvant	2%
EDTA (acide éthylènediamine tétraacétique)	Séquestrant	0,5%

10

15

20

**Exemple 17 : Composition détachante liquide à propriétés antiacariennes pour surfaces textiles**

Ingrédients	Fonction	% massique
Eau		93,72%
ZnS		0,08 %
Tripropylene glycol methyl ether	Solvant hydrophobe	5%
C10-C12 alcool ethoxylé 2,6 OE	Tensioactif non ionique	0,5%
Lauryl sulfate de sodium	Tensioactif anionique	0,3%
EDTA	Séquestrant	0,4%

5

**Exemple 18 : Composition pulvérulente à propriétés antiacariennes pour le nettoyage de moquettes**

Ingrédients	Fonction	% massique
Borate de sodium decahydraté		79%
ZnS		1%
Oxyde d'aluminium		12%
Ethylène glycol monoethyl ether		6%
Polyethylene glycol d'alcool linéaire	Tensioactif non ionique	1%
Parfum		0,5%
Agent anti-mottant		0,5%



**Exemple 19 : Composition aérosol à propriétés antiacariennes pour le nettoyage de moquettes**

Ingrédients	Fonction	% massique
Lauryl sulfate de sodium	Tensioactif moussant	2,5%
ZnS		1%
Lauryl sarcosinate de sodium	Tensioactif anionique	3,5%
Dipropylene glycol N-propyl ether	Solvant	3%
Polyethylene glycol monooléate		0,3%
Isobutane	Propulseur	4,25%
propane	Propulseur	0,75%
parfum		0,5%
Sodium tetraborate	Agent oxydant	0,75%
eau		83,45%

**REVENDICATIONS**

1. Utilisation du sulfure de zinc comme agent antiacarien.
- 5 2. Composition à propriétés antiacariennes comprenant du sulfure de zinc comme additif.
- 10 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition est inférieure ou égale à 5%.
- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition est une composition liquide ou solide pour le nettoyage et/ou le traitement de surfaces textiles, notamment de tapis ou de moquettes.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la proportion de sulfure de zinc représente au moins 0,05 % du poids sec de la composition.
- 20 6. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la composition est une composition liquide comprenant de 10 à 98% de son poids d'eau et éventuellement de 0,1 à 50% de son poids d'au moins un solvant organique.
- 25 7. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la composition est une composition comprenant au moins une charge notamment un borate de sodium décahydraté.
- 30 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que la charge représente de 40 à 98,5 % du poids de la composition.
9. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition est polymérique.
- 35 10. Composition selon la revendications 9, caractérisée en ce que la composition polymérique comprend une matrice thermoplastique.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la matrice thermoplastique est un polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant les polyamides tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12; les polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfines tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane; le PVC, la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.
12. Fils, fibres ou filaments obtenus par filage tel qu'un filage en fondu ou un filage par voie humide, d'une composition polymérique selon l'une des revendications 9 à 11
13. Article mis en forme à partir d'une composition polymérique selon l'une des revendications 9 à 11
14. Article obtenu à partir de fils, fibres ou filaments selon la revendication 12
15. Article textile composite à propriétés antiacariennes caractérisé en ce qu'au moins un des composants de l'article comprend du sulfure de zinc.
16. Article textile selon la revendication 15, caractérisés en ce qu'il comprend comme composants au moins un support et des fils, fibres ou filaments
17. Article textile selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend un adhésif.
18. Article textile selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce que les fils fibres ou filaments comprennent du sulfure de zinc
19. Article textile selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le support comprend du sulfure de zinc
20. Article textile selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que l'adhésif comprend du sulfure de zinc
21. Article textile selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une surface floquée ou d'une surface tuftée

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00083

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N59/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BIOSIS, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 67451 A (DU PONT) 29 December 1999 (1999-12-29) page 4, line 25 - line 31 page 6, line 6 - line 14 ---	2, 3, 9-21
X	EP 0 557 880 A (NAKAMURA KENJI) 1 September 1993 (1993-09-01) claims 1, 17 page 3, line 15 - line 19 ---	2, 3, 9-21
X	US 5 180 585 A (JACOBSON HOWARD W ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) claims -----	2, 3, 9-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2003

Date of mailing of the international search report

12/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 93/00083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9967451	A	29-12-1999	WO 9967451 A1	29-12-1999
EP 0557880	A	01-09-1993	JP 5221817 A	31-08-1993
			JP 6134290 A	17-05-1994
			AU 655349 B2	15-12-1994
			AU 3307593 A	19-08-1993
			CA 2089611 A1	18-08-1993
			EP 0557880 A1	01-09-1993
US 5180585	A	19-01-1993	WO 9415462 A1	21-07-1994
			AU 3441293 A	15-08-1994
			DE 69321139 D1	22-10-1998
			DE 69321139 T2	12-05-1999
			EP 0677989 A1	25-10-1995
			JP 8505858 T	25-06-1996
			US 5503840 A	02-04-1996
			US 5643592 A	01-07-1997
			US 5595750 A	21-01-1997

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 000083

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A01N59/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BIOSIS, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 67451 A (DU PONT) 29 décembre 1999 (1999-12-29) page 4, ligne 25 - ligne 31 page 6, ligne 6 - ligne 14 ---	2, 3, 9-21
X	EP 0 557 880 A (NAKAMURA KENJI) 1 septembre 1993 (1993-09-01) revendications 1, 17 page 3, ligne 15 - ligne 19 ---	2, 3, 9-21
X	US 5 180 585 A (JACOBSON HOWARD W ET AL) 19 janvier 1993 (1993-01-19) revendications -----	2, 3, 9-21

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Decorte, D

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00083

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9967451 A	29-12-1999	WO 9967451 A1	29-12-1999
EP 0557880 A	01-09-1993	JP 5221817 A	31-08-1993
		JP 6134290 A	17-05-1994
		AU 655349 B2	15-12-1994
		AU 3307593 A	19-08-1993
		CA 2089611 A1	18-08-1993
		EP 0557880 A1	01-09-1993
US 5180585 A	19-01-1993	WO 9415462 A1	21-07-1994
		AU 3441293 A	15-08-1994
		DE 69321139 D1	22-10-1998
		DE 69321139 T2	12-05-1999
		EP 0677989 A1	25-10-1995
		JP 8505858 T	25-06-1996
		US 5503840 A	02-04-1996
		US 5643592 A	01-07-1997
		US 5595750 A	21-01-1997